

Glastechnische Tagung

3. bis 5. Mai 1960 in Berlin

Mit dieser 34. Glastechnischen Tagung war die 28. Mitglieder-versammlung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft verbunden.

Aus den Vorträgen¹⁾:

A. DIETZEL und O. W. FLÖRKE, Würzburg: *Entmischungerscheinungen beim Gemengeeinschmelzen* (vorgetr. von A. Dietzel).

Das Verhalten von zwei Gemengen aus Soda, Kalk, Sand mit bzw. ohne Feldspat wurde während des Einschmelzens verfolgt. Größere Kalkkörner wirkten infolge länger andauernder Gasentbindung stärker homogenisierend auf die Schmelze als feinkörniger Kalk, der nach rascher Gasabgabe sich sehr langsam auflöste. Bei Feldspat verschiedener Körnung wurde kein Unterschied bemerkt. Größere Kalkkörner ergaben Teilschmelzen mit fast doppelt so hohem Kalkgehalt, als es der Durchschnittszusammensetzung entsprach, und erhöhtem Alkaligehalt, entsprechend $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Schlierenoptisch unter Anfärbung der Schlieren mit Kobaltnitrat oder bei Versuchen mit radioaktivem Calcium konnte das Absinken der Schlieren, sogar durch ein untergelegtes Bett von Scherben Glas gezeigt werden. Diese Erscheinung wurde erklärt aus der erhöhten Grenzflächenspannung der kalkreichen Bezirke gegen ihre Umgebung und ihrer höheren Dichte. Im Vergleich zu Tonerschlieren zerteilen sich die Kalkschlieren (z. B. beim Rühren) infolge ihrer geringeren Zähigkeit wesentlich leichter.

R. BRÜCKNER, Würzburg: *Die Wirkung von Grenzflächenvorgängen auf die Homogenisierung von Glasschmelzen*.

Nach Überschlagsrechnungen über turbulente und laminare Strömungen, sowie nach Ergebnissen über die Homogenisierung von Glasschmelzen durch laminare Strömung im Rotationsviskosimeter ergab sich, daß die Wirkung der thermischen Konvektion auf die Homogenisierung nur sehr gering ist im Vergleich zu anderen Transporterscheinungen, wie Diffusion und Grenzflächenvorgängen zwischen der Glasschmelze und den Läuterungsmitteln. Die wirksamsten Läuterungsmittel sind Alkaliträger, wie z. B. Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaCl und KCl . Durch Schlierenaufnahmen, Analysen und Messungen der Grenzflächenspannungen zwischen Glas- und Salzschnmelzen bei 1350 °C wurde nachgewiesen, daß die Transportgeschwindigkeit gegenüber der durch reine Diffusion bewirkten um 10^3 bis 10^4 größer ist. Im Gegensatz bzw. in Ergänzung der bisherigen Vorstellungen über den Mechanismus der Homogenisierung von Glasschmelzen („Difformation“, d. h. ein Zusammenwirken von Diffusion und Deformation inhomogener Bereiche durch thermische Konvektion) wurde eine neue Deutung des Homogenisierungsprozesses gegeben. Nach Analysen der Grenzflächenerscheinungen von Modellflüssigkeiten wäre die Definition der „dynaktiven Flüssigkeitspaare“ zu revidieren. Denn nicht nur bei Flüssigkeits-Kombinationen, für die das Produkt aus Oberflächenspannungs- und Dichtedifferenz negativ ist, treten Schlierenwirbel auf, sondern auch bei solchen, bei denen dieses Produkt positiv ist. Theoretisch begründet wurden diese Erscheinungsformen (Schlierenwirbelphänomene) an den Grenzflächen zwischen völlig mischbaren und partiell mischbaren Flüssigkeiten.

¹⁾ Erscheinen in den Glastechnischen Berichten, Frankfurt/M.

H. JEBSEN-MARWEDEL, Tutzing/Obb.: *Substanzwechselvorgänge über Grenzflächenbildungen an der Oberfläche zäher Medien durch Dynaktivität; Isotropiestörungen im flüssigen Zustand*.

Beobachtungen von Schlierenwirbelphänomenen an leicht zugänglichen Stoffen wurden grundsätzlich als zutreffend für Vorgänge an schwer zugänglichen Glasschmelzen angesehen. Spontane Grenzflächendeformationen und Zellbildungen an Lackseichten mit Hilfe kontrastreicher Pigmentierung der Lösungspartner wurden farphotographisch gezeigt. Die Anordnung von Schichten nahe der Oberfläche soll nicht durch Diffusion, sondern in Form von Durchbrüchen, die durch Schubspannungen zustande kommen, geschehen. Die auftretenden Grenzflächenkräfte ergaben schon vor der Erstarrung einen Anisotropie-Effekt.

W. DÜSING, Ulm: *Eine neue chrom-freie, veredeltbare Eisen-Nickel-Einschmelzlegierung für Bleiglas*.

Für vakuumdichte Glas-Metall-Verbindungen (z. B. Mikrowellenröhren mit Weichglas) werden chrom-freie Einschmelzlegierungen verwendet, deren Oberfläche sich einwandfrei veredeln läßt. Besser als die bisher gebräuchlichen Einschmelzlegierungen auf der Basis Eisen und Nickel ist eine neue Fe-Ni-Mn-Legierung (47/48/5), die in ihrer Ausdehnung dem viel verwendeten Bleiglas besser angepaßt ist, sich beizen, mit Gold oder Silber veredeln und ohne Abblättern der galvanischen Schicht im Hochfrequenzfeld erhitzen läßt. Wegen Abblättern, Blasenbildung oder Kathodenvergiftung ist die Legierung C-arm zu halten.

L. MERKER, Würzburg: *Anisotropien in Silicatglas-Fasern*.

Fasern, die aus verschiedenen zusammengesetzten Silicatgläsern (mit und ohne Alkali, Kieselglas) nach dem Düsen- und Stabziehverfahren hergestellt worden waren, zeigten als Bündel senkrecht zur Faserachse optische Anisotropie. Die in $\mu\text{m}/\text{cm}$ Glasdicke gemessene Doppelbrechung ist eine lineare Funktion der Belastung der Fasern während des Ziehens und stark von der Zusammensetzung des Glases abhängig. Beobachtet wurde eine starke Zunahme der Anisotropie mit fallender Ziehtemperatur bei etwas größer werdenden Faserdurchmessern von 6,5 bis 8,5 μ , andererseits ein Ansteigen der Doppelbrechung mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit bei abnehmendem Faserdurchmesser von 12 auf 6,5 μ . Ein Abklingen der Doppelbrechung konnte durch Tempern der Fasern bei 100 bis 500 °C verfolgt werden, wobei die Restanisotropie bei alkali-haltigen Fasern nach etwa 60 min jeweils auf einen Endwert abgefallen war, was in Zusammenhang mit dem Relaxationsverhalten der Alkali-Ionen im Glas gebracht wurde. Bei alkalifreien Glasfasern klang die Doppelbrechung langsamer und nicht auf einen Endwert ab. Aus den Ausdehnungskurven von Fasern, die einmal bei konstanter Ziehgeschwindigkeit und verschiedenen Temperaturen zum andern bei konstanter Temperatur und verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt worden waren, ließ sich die wahre Einfriertemperatur der Fasern abschätzen. Danach ist die Einfriertemperatur unabhängig von der Ziehtemperatur. Ferner ergaben sich Beziehungen zwischen Doppelbrechung und einem Teil der Längenänderungen (Schrumpfung) beim Erhitzen. Diese experimentellen Befunde wurden als eine „eingefrorene“ elastische Dehnung der Glasfasern erklärt, ohne darin Anhaltspunkte für das Vorliegen ausgerichteter kettenförmiger Bauelemente in Silicatglas-Fasern zu sehen.

[VB 330]

Verein der Textilchemiker und Coloristen

4. bis 7. Mai 1960 in Baden-Baden

In den Begrüßungsansprachen wurde auf die Notwendigkeit der Grundlagenforschung aber auch der praxisnahen Forschung und Nachwuchsbildung für die Textilindustrie hingewiesen. Erstmals wurde wegen der zunehmenden Wasserknappheit besondere Forschung mit Blickrichtung auf wassersparende Verfahren gefordert. Dr. Eisenhut, Heidelberg, Prof. Mecheels, Schloß Hohenstein, und Prof. Weltzin, Krefeld, wurden für ihre Verdienste um die Textilchemische Forschung mit der goldenen Ehrenmedaille des Vereins ausgezeichnet.

Aus den Vorträgen:

H. ZOLLINGER, Zürich: *Untersuchung über das färberische Verhalten von Säurefarbstoffen auf verschiedenen Polyamid-Fasern*.

Es ist noch nicht geklärt, ob Polyamide unter Färbebedingungen

- I als Zwitterionen $\text{H}_3\text{N}^+ \dots \text{COO}^-$ oder
- II als Aminocarbonsäuren $\text{H}_2\text{N} \dots \text{COOH}$

reagieren. Im ersten Falle geht in den Ansatz zur Berechnung der Adsorptions-Isothermen die Zahl der Carboxyl-Endgruppen ein. Weil bei handelsüblichen Polyamid-Fasern die Zahl der Amino- und Carboxyl-Endgruppen nicht ausreichend unterschiedlich ist, ist es nicht möglich, aus dem Verlauf der gemessenen Isothermen und deren Vergleich mit berechneten Kurven zwischen I und II zu entscheiden.

Bei Verwendung von Fasern, die 2- bis 5-mal mehr Amino-Endgruppen als Carboxyl-Endgruppen enthalten, zeigte sich nun, daß ein temperatur- und pH-abhängiges Gleichgewicht zwischen I und II vorliegt. Unter Färbebedingungen bei 80 bis 100 °C liegt I:II etwa im Verhältnis 3:1, bei 20 °C liegt das Verhältnis etwa bei 100:1. Damit wird der leichte Kniek in den Adsorptions-Isothermen von Säurefarbstoffen auf Polyamid-Fasern verständlich.

Neben dem Aufziehmechanismus unter Salzbindung mit Amino-Endgruppen spielt das Aufziehen nach einem Löse-Mechanismus je

nach Farbstoff und Fasernatur eine Rolle. Nach Messungen des Vortr. nimmt mit steigender Farbstoffassoziation die Farbstoffaufnahme nach dem Lösungsmechanismus zu. Mit steigender CH_2 -Gliederzahl der Monomeren des Polyamides nimmt die Farbstoffaufnahme nach dem Lösungsmechanismus zunächst ab, um aus bisher unbekannten Gründen bei $(-\text{CH}_2-)_{11}$ (Rilsan®) wieder zu zunehmen.

Folgende Farbstoffe sind in Reihenfolge zunehmender Assoziation im Färbebad geordnet und färben in zunehmendem Maße nach einem Lösungsmechanismus auf Polyamid-Fasern:

Anilin \rightarrow 2-Hydroxy-naphthalin-8-sulfosäure
 α -Naphthylamin \rightarrow 2-Hydroxy-naphthalin-8-sulfosäure
Sulfanilsäure \rightarrow β -Naphthol
1-Amino-naphthalin-4-sulfosäure \rightarrow β -Naphthol

W. BECKMANN und W. WUNDER, Leverkusen: Über das Verhalten von Dispersions-Farbstoffen beim Thermosolprozeß.

Zum Färben nach dem Thermosol-Prozeß eignen sich in erster Linie Gewebe aus Polyester-Fasern auf die sich die Untersuchung vorwiegend erstreckte.

Handelsübliche Dispersionsfarbstoffe wurden auf Grund der mitgeteilten Aufziehcharakteristiken in folgende Gruppen unterteilt:

a) Ziehen beim Erhitzen auf 180–200 °C innerhalb 50 sec weitgehend auf die Faser, längeres Erhitzen bringt keine weitere Farbvertiefung (z. B. Resolinrot FB).

b) Dringen beim Erhitzen auf 180–220 °C nur langsam in die Faser ein. Thermosolieren über mehrere Minuten bringt weitere Farbvertiefung (z. B. Resolinblau FBL).

Es bestehen Übergänge zwischen beiden Farbstoffgruppen. Temperaturerhöhung um 20 °C halbiert die erforderliche Thermosolierdauer etwa.

Innerhalb der Faser diffundieren die einmal eingedrungenen Farbstoffe sehr schnell, ohne daß Mantelbildung beobachtet wurde. Dementsprechend haben auch die in der Färberei von Polyester-Fasern aus wäßriger Flotte gebräuchlichen, diffusionsfördernden Carrier keinen Einfluß auf die Farbtiefe. Positiv auf die Farbausbeute wirken sich jedoch Zusätze an Netz- und Dispergiermitteln aus, ohne daß ein Eindringen dieser Substanzen in die Faser nachgewiesen werden konnte (Ausbeute bis zu 50 % gesteigert). Es ergab sich, daß bei stärkeren Farbstoffansätzen die optimalen Thermosoliertemperaturen höher liegen als bei schwächeren Ansätzen.

W. KIRST, Offenbach: Neue Entwicklung auf dem Gebiet der auf der Faser durch Kupplung hergestellten unlöslichen Azo-Farbstoffe.

Durch neue metallkomplexbildende Diazo-Komponenten, deren Formeln nicht mitgeteilt wurden, werden jetzt Grüntöne mit Leuchteigenschaften auf substantiven Kupplungskomponenten erhalten, wie sie früher nicht erreichbar waren. Aus dem gleichen Kupplungsprodukt auf der Faser können durch Einwirkung verschiedener Metallsalze (vorwiegend Kobalt, Kupfer, Nickel) weit voneinander abweichende, technisch brauchbare Farbtöne erzeugt werden, was für die sog. Eisfarben-Technik ebenfalls ein Novum darstellt.

Hinsichtlich der Arbeitstechnik beim Herstellen der Farbstoff-Metallkomplexe ist die gleichzeitige Verwendung von Hilfskomplexen z. B. mit Alkylolaminen, Amino-essigsäuren oder Polyphosphaten und nichtionogenen Waschmitteln neuartig.

Im Gegensatz zu vielen anderen Metallkomplex-Farbstoffen sind die neuen auf der Faser hergestellten Komplexe gegen Kochen mit Sequestrierungsmitteln vom Typ der Amino-essigsäuren beständig.

O. GLENZ, Leverkusen: Untersuchungen über die Hydrophobierung von Textilien.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Vergr. 6400-fach) zeigen deutlich die Glättung der ursprünglich gefurchten Baumwoll-oberflächenstruktur bei der Silicon-Ausrüstung. Die Glättung ist wesentlich ausgeprägter bei den vernetzenden Typen der Hydrogen-methyl-polysiloxane als bei den öligen Typen der Dimethyl-polysiloxane und in jedem Falle auf Zirkonoxyd-Unterlage ausgeprägter als ohne Zirkon. Die wirksamste, waschbeständige Hydrophobierung wird mit einem Gemisch beider auf Zirkon-Unterlage erzielt und zeigt elektronenmikroskopisch den glatteren Film. Wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Hydrolyse unter Wasserstoff-Entwicklung müssen Präparaten, die Hydrogen-methyl-polysiloxane enthalten, saure Inhibitoren zugesetzt werden, die nach den Messungen des Vortr. bei pH 4 am wirksamsten sind. Es wurde ein Inhibitor erwähnt, der gleichzeitig als Lösungsmittel für das Siliconöl dient und es gestattet, ein selbstemulgierbares Präparat herzustellen.

Auf Wolle zeigen Siloxane eine spezifische Substantivität und Aufziehgesehwindigkeit, die, wie Vortr. zeigte, bei kationischer Emulgierung für Hydrogen-methyl-polysiloxane höher liegt als für Dimethyl-polysiloxan und durch Natriumacetat-Zusatz vergrößert wird. Bei anionischer Emulgierung drehen sich die Verhältnisse um.

Netzmittel stören den Hydrophobieeffekt mit steigender Affinität zur Faser. Überraschend ist jedoch, daß Alkylarylsulfonate (wie Seife) nicht stören. Ebenfalls überrascht, daß nichtionogene äthoxylierte Produkte mit steigendem Äthoxyierungsgrad weniger störend wirken.

M. BRÄUER, Ludwigshafen: Die Pigmentwanderung in der Färberei mit Indanthren-Farbstoffen.

Beim Auftrocknen von *Indanthren-Pigmentdispersionen auf Gewebe können Wanderungserscheinungen beobachtet werden. Vom Vortr. wurden sie auf zwei in unterschiedlichem Ausmaß gleichzeitig wirkende Ursachen zurückgeführt: 1. Dochteffekt (Wanderung zur Stelle der schnellsten Verdunstung). 2. Vertikalwanderung (Wanderung infolge der Schwerkraftwirkung).

An vielen Beispielen wurde gezeigt, wie die Vertikalwanderung und die Wanderung auf Grund des Dochteffektes durch Zusätze an Netzmitteln und Verdickungsmitteln zu den Imprägnieransätzen und durch unterschiedliche Tauchzeit sowie Abquetsch- und Trocknungsbedingungen beeinflußt werden kann.

Sehr quellfähiges Material z. B. merzerisiertes Gewebe zeigt besonders geringe Wanderungserscheinungen, wobei jedoch der Dochteffekt weniger ausgeschaltet wird als die Vertikalwanderung. Hohe Mengen an Dispergiermitteln erhöhen die Wanderungsfähigkeit feinsten Pigmente und besonders die Vertikalwanderung.

W. VAUCK, Dresden: Infrarotkondensation der Dimethylol-Harnstoff-Katalysator-Gemische.

Methylol-Harnstoff-Harze absorbieren in dem Spektralgebiet, in dem IR-Dunkelstrahler ihr Emissionsmaximum haben, d. h. bei ca. 3 μ . Im gleichen Spektralgebiet um 3 μ haben auch Ammonium-Ionen eine starke Absorptionsbande, nicht dagegen einatomige Kationen. Vortr. erklärte daraus die Tatsache, daß beim Kondensieren mit Hilfe von IR-Dunkelstrahlern und bei der Verwendung von Ammonsalz-Katalysatoren Bestrahlungsdauer und Katalysatormenge genau aufeinander abgestimmt werden müssen, weil sonst durch lokale Überhitzung das Harz bis zur Vergilbung zersetzt werden kann. Hellstrahler, deren Emissionsmaximum bei 1,5 μ liegt, kondensieren daher langsamer, aber gleichmäßiger und mit weit geringerer Gefahr lokaler Überhitzung. Der Verlauf und die Vollständigkeit der Kondensation in Petrischalen belichteter Dimethylolharnstoff-Katalysator-Gemische, wurden durch deren Kochbeständigkeit bestimmt. Die Ergebnisse hinsichtlich optimaler Bestrahlungs- und Katalysator-Dosierung lassen sich auf Praxisverhältnisse bei entspr. Kunstharzausrüstung von Geweben übertragen, denn Knitterwinkel- und Kochbeständigkeitskurven verlaufen parallel.

M. DOMINIK, Aachen: Über Untersuchungen an wasch- und kochfesten Wolldecken.

Neuseeländische Spezial-Wolldecken für Krankenhäuser sind kochfest ausgerüstet und können nach dem Waschen durch Einlegen in eine unbewegte Flotte unterhalb pH 7 desinfiziert werden. Die Untersuchungen mit Vergleichsmustern ergaben, daß auch Wolldecken ohne Spezialausrüstung die kochende Behandlung in ruhender Flotte aushalten, wenn eine günstige Gewebestruktur vorliegt. Beim Waschprozeß sind die neuseeländischen Decken hinsichtlich des Schrumpfens überlegen. Vermutlich liegt eine Permanganat-Ausrüstung vor.

Nach Messungen sind bestimmte Typen der untersuchten Decken in der Wollfaser beträchtlich geschädigt, doch ist der praktische Gebrauch nicht wesentlich eingeschränkt. (In der Diskussion wurde vorgebracht, daß die in Krankenhäusern gegebenen Verhältnisse sich nicht auf Haushaltswäsche übertragen lassen und man daher von wasch- und kochfesten Wollen für den allgemeinen Gebrauch noch weit entfernt ist).

F. OSTERLOH, Frankfurt/M.-Höchst: Einwirkung von Reaktionsfarbstoffen mit Vinylsulfon-Gruppe auf Wolle.

Farbstoffe, die die Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ (I) enthalten, reagieren über die Zwischenstufe $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (II) im neutralen Milieu bei Kochtemperatur unter Ausbildung homöopolarer Bindungen mit der Wollsubstanz. Folgende neue Erkenntnisse wurden gewonnen:

Es tritt Äther-Bildung mit den Hydroxyl-Gruppen des Tyrosins, Serins und Threonins sowie Alkylierung vornehmlich der Amino-Gruppen des Lysins ein. Der Nachweis wurde durch Säulenchromatographie der nach dem neutralen Färben mit 2,4-Dinitrofluorbenzol behandelten und anschließend hydrolysierten Wolle geführt. Der Cystin-Gehalt der Wolle wird durch die Färbung mit den chemisch reagierenden Farbstoffen nicht verändert. Die Bindung Farbstoff-Faser konnte direkt papierchromatographisch bisher nicht nachgewiesen werden, weil bei der zur Untersuchung notwendigen Hydrolyse des Wollkeratins vermutlich die Bindungen des Farbstoffes mit den Eiweißbausteinen ebenfalls hydrolysiert werden.

Nach dem neutralen Färben von Wolle mit Farbstoffen, die die Gruppierung I zweimal enthalten, läßt sich aus der Abnahme der Superkontraktion und der Harnstoff-Bisulfit-Löslichkeit erkennen, daß eine Vernetzung der Keratin-Ketten stattgefunden hat.

Beim kochenden Färben werden die in Frage stehenden Farbstoffe mit steigendem pH -Wert der Flotte zunehmend unter Ausbildung homöopolarer Bindung von der Faser aufgenommen. Im gleichen Sinne verringert sich dabei das Egalisiervermögen der Farbstoffe. Im sauren Milieu zieht der Farbstoff vorwiegend nach einem Salzbildungsmechanismus auf die Faser, kann aber nach neuen Arbeiten durch nachträgliche Alkalibehandlung zur homöopolaren Verbindung mit der Wolle gebracht werden.

U. EINSELE, Badenweiler: Zur Reaktionsweise der $\text{Procinyl-Farbstoffe}$.

Beim Färben von Procinyl-Farbstoffen auf Polyamid- und Eiweißfasern tritt im alkalischen Milieu chemische Reaktion mit

Amino-Gruppen der Fasersubstanz ein. Berichtet wurde über Untersuchungen, bei denen Fasern verwendet wurden, deren Gehalt an freien Amino-Gruppen entweder durch Hydrolyse erhöht oder durch Acetylierung verringert wurde. Je nach Zahl der freien Amino-Gruppen steigt oder sinkt beim alkalischen Färben die Menge des nicht wieder abziehbaren Farbstoffes.

Der chemisch gebundene Farbstoff läßt sich nach dem Auflösen von Polyamid-Faser in organischem Lösungsmittel papierchromatographisch nicht von der Polyamid-Substanz trennen. Eine Trennung ist nur dann möglich, wenn im sauren Milieu gefärbt wurde, d. h. wenn keine chemische Bindung mit der Faser stattfand. Strenge Proportionalität zwischen Aminogruppen-Gehalt der Faser und chemisch fixierbarer Farbstoffmenge besteht nicht, weil sich Carbonamid-Gruppen an der Reaktion beteiligen.

Bei Procinylblau RS liegt das Verhältnis von eindiffundiertem zu chemisch gebundenem Farbstoff auf Wolle und Seide günstiger als auf Polyamid-Fasern. [VB 333]

Physikalische Gesellschaft in Bayern

25. bis 28. April 1960 in Erlangen

Aus den Vorträgen:

Messungen über den Einbau von Krypton in kristallinem Quarz (mit W. Rupp) waren Gegenstand eines Berichtes von R. Sizmann (München). Für die Theorie der Stößeinwirkungen schneller Neutronen auf Gitterbausteine von Festkörpern ist es von großer Bedeutung, die Zahl der unter Neutronenbestrahlung entstehenden Gitterfehler, welche vorwiegend Paare von Zwischengitterteilchen und Leerstellen, also sog. „Frenkel“-Defekte sind, experimentell zu bestimmen. In kristallinem Quarz entstehen durch Bestrahlung mit schnellen Neutronen thermisch sehr stabile Gitterfehler. Die Leerstellen sollten durch den Einbau von radioaktiven ^{85}Kr -Atomen markiert werden, so daß aus der Aktivität des Quarzes auf die Leerstellenkonzentration geschlossen werden könnte. Im Bereich von 0–900 °C konnte jedoch keine Krypton-Diffusion in kristallinem Quarz nachgewiesen werden. Die Krypton-Atome sind zu groß, um zwischen die Si- und O-Atome einzudringen. Die bei hoher Temperatur beständige kubische Modifikation des SiO_2 -Cristobalit-, dessen Gitter um 15 % weniger dicht gepackt ist als das des hexagonalen Quarzes, konnte ebenfalls nicht mit ^{85}Kr markiert werden. Im Laufe der Untersuchungen wurde allerdings festgestellt, daß während der Phasenumwandlung des Quarzes in Cristobalit ^{85}Kr in das Gitter eingebaut wird. Die Aktivität des Quarzes steigt nämlich bei ca. 900 °C sprunghaft an, um sich bei weiterer Temperaturerhöhung nicht mehr zu ändern. Dichtemessungen und röntgenographische Aufnahmen zeigten deutlich, daß im Bereich des Aktivitätssprungs — also bei ca. 900 °C — eine Phasenumwandlung Quarz-Cristobalit stattfindet. Während dieser Phasenumwandlung müssen vorübergehend chemische Bindungen gelöst und bei der Gitterneuordnung wieder geschlossen werden (Gitterneubau). In dieser Zeit muß also eine Übergangsphase vorhanden sein, welche so locker ist (etwa flüssigkeitsähnlich), daß die großen Krypton-Atome eingebaut werden können. Da der Einbau nur von der Kristalloberfläche aus möglich ist, die Phasenumwandlung ebenfalls vorzugsweise von der Kristalloberfläche ausgeht, konnte durch den Krypton-Einbau der (sonst nur schwierig bestimmbare) Umwandlungspunkt Quarz-Cristobalit auf 910 °C festgelegt werden.

Eigenschaften des Zinkoxyds waren Gegenstand mehrerer Untersuchungen (Universität Erlangen). H. Stenz berichtete über die (zusammen mit E. Mollwo) an ZnO -Kristallen ermittelten „Beziehungen zwischen Dunkelleitfähigkeit σ und grüner Lumineszenzmission“. Die Energieausbeute — Verhältnis von Sättigungsintensität der Lumineszenz zu Anregungsintensität — steigt proportional mit σ , um nach Durchlaufen eines Maximums (bei $\sigma = 10^{-1} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit $(\frac{1}{\sigma})^{3/2}$ abzufallen. Ist $\sigma < 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, so ist die Energieausbeute konstant. Bei dem zur Deutung vorgeschlagenen Modell sollen die durch UV-Strahlung ins Leitfähigkeitsband angehobenen Elektronen über einen Aktivatorterm leuchtend rekombinieren. Die Messung der Abklingkonstanten in Abhängigkeit von der Dunkelleitfähigkeit ergab Werte, deren Größe zu einer Erweiterung der Modellvorstellungen führt: Die Rekombination soll über den gleichen Weg wie bei der Lumineszenz verlaufen, aber durch Defektelektronen, welche in Haftstellen gefangen sind, verzögert werden. Die Reaktionsgleichungen liefern unter bestimmten Annahmen in beiden Fällen Ausdrücke, die die Versuchsergebnisse richtig wiedergeben.

G. Bogner berichtete über „die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der Hall-Spannung von Art und Größe der Dotierung im Temperaturintervall 65 °K–700 °K“. Während Indium-

Dotierung nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bringt, die bei tiefen Temperaturen und steigender Dotierung sogar ganz verschwindet, zeigt ZnO , das mit Kupfer dotiert oder einem Sauerstoff-Partialdruck ausgesetzt ist, eine starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, die mehrere Größenordnungen erfaßt. Dieses Temperaturverhalten wird durch zusätzliche Annahme von Donatorenbändern im Bändermodell erklärt.

„Die thermische Elektronen- und Ionenemission von ZnO -Einkristallen“, die auf 800 °C–1200 °C erhitzt wurden, untersuchte B. Andress. Die Elektronenaustrittsarbeit wurde mittels der Richardson-Beziehung zu 4,4 bis 5,1 eV ermittelt. Eine Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Dotierung (Kupfer oder Indium), der Leitfähigkeit oder der Temperatur, konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Ionenströme erwiesen sich um zwei Größenordnungen größer, als die Elektronenströme. Negative Ionen traten praktisch nicht auf.

Über die „Selbstdiffusion von Zink in ZnO -Einkristallen“ referierte H. Lamatsch. Radioaktives ^{65}Zn diffundierte bei 800 °C bis 1200 °C in 5–2000 h in den ZnO -Kristall. Die Konzentrationsverteilung des eindiffundierten ^{65}Zn wurde durch Ätzen dünner Schichten (5–10 μ) ermittelt. Die Diffusionsgeschwindigkeit wurde durch die Gleichung

$$D = 1,7 \cdot 10^{-2} \exp(-3,32 \text{ eV/kT}) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

beschrieben. Alle Versuche hatten überwiegend das Ziel, nähere Angaben über die Art der Donatoren und Aktivatoren zu erhalten. Bei den Donatoren des nicht dotierten Zinkoxyds handelt es sich hauptsächlich um Sauerstoff-Lücken, die mit zwei Elektronen besetzt sind. Die Haftstellentiefe liegt etwa bei 0,5 eV. Als Aktivatoren fungieren mit einem Elektron besetzte Sauerstoff-Lücken.

„Über Versuche zur Landtschen Zweifarben-theorie“ berichtete (zusammen mit I. Tannhäuser und F. Heinrich) H. Schöber (München). Vortr. stellte zuerst die Young-Helmholtzsche Dreifarben-theorie und die Heringssche Vierfarben-theorie einander gegenüber, erläuterte an ihnen die Physiologie und Psychologie des Farbensehens und wies darauf hin, daß die von J. v. Kries als Zonentheorie aufgestellte Hypothese des Zustandekommens der Farbpfindung über Auge und Gehirn als Synthese der beiden erstgenannten Theorien wohl das Richtige sei.

Die Versuche von E. Land¹⁾ ergaben, daß nicht nur schon durch eine Zweifarbenprojektion, sondern auch durch das Übereinanderprojizieren eines roten und eines schwarz-weißen Bildes ein nahezu naturgetreues Farbbild zu erhalten ist, obwohl ein Rotbild zu erwarten wäre. Sukzessivkontrast oder Nachbilderscheinungen als Erklärungen scheiden aus, da die Farben unmittelbar und nicht nach einer gewissen Umstimmungszeit erscheinen. Aus seinen zahlreichen Versuchen schloß E. Land: „Die Farben in bunten Bildern sind nicht durch das jeweilige Verhältnis der drei Graßmannschen Primärvalenzen im Sinne der Young-Helmholtzschen Theorie, sondern durch das von Bild zu Bild veränderliche Gleichgewicht zwischen dem längeren und kürzeren Wellenlängenbereich im Gesichtsfeld bestimmt“.

Die experimentellen Grundlagen der Landtschen Überlegungen sind nicht neu. Ähnliches beschreibt schon Goethe in seiner Farbenlehre. W. Fox und W. Riskey sowie Bernardi und W. Borchmann wiesen ebenfalls auf diese Effekte hin.

Werden nun die Farbvalenzen — welche bekanntlich durch die spektrale Verteilung der beleuchtenden Lichtquellen und die Fil-

¹⁾ Vgl. Nachr. Chem. Techn. 7, 291 [1959].